

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11208134 A

(43) Date of publication of application: 03.08.99

(51) Int. Cl. B41N 1/14  
B41M 1/06

(21) Application number: 10009320

(22) Date of filing: 21.01.98

(71) Applicant: RICOH CO LTD TOHOKU RICOH  
CO LTD

(72) Inventor: KATSURA SOUTOU  
SATO MASATOSHI  
KATANO YASUO  
MORIKAWA MINORU

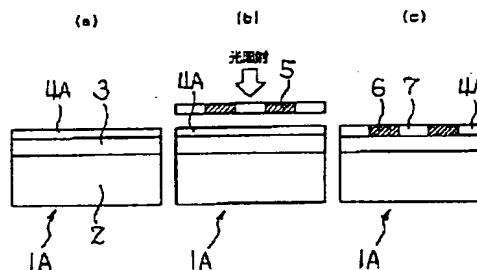
(54) INFORMATION RECORDING MEDIUM,  
INFORMATION RECORDING METHOD,  
INFORMATION RECORDING ERASING METHOD,  
AND PRINTING METHOD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to record/form a latent image whose boundary between an image part and a non-image part is clear in a simple way and at a low cost.

SOLUTION: In the information recording medium 1A, light carrying image information is emitted to the surface 4A of a water-repellent recording medium and a part which is irradiated with the light through the chemical reaction for imparting hydrophilic properties of a photocatalyst, is made hydrophilic. Thus a latent image with a boundary between a water-repellent area 6 and a hydrophilic area 7 on the surface 4A of the water-repellent recording medium in accordance with the pattern of the image information, is formed on the surface 4A of the water-repellent recording medium. Consequently, it is possible to obtain the makeup of the latent image characteristics of a clear boundary between an image part and a non-image part by a simple and less costly method using only the properties and light energy of the photocatalyst.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-208134

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 4 1 N 1/14

B 4 1 N 1/14

B 4 1 M 1/06

B 4 1 M 1/06

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願平10-9320

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月21日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

(71) 出願人 000221937

東北リコー株式会社

宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂 3  
番地の 1

(72) 発明者 △葛▽ 宗彦

宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂 3  
番地の 1 東北リコー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柏木 明 (外 1 名)

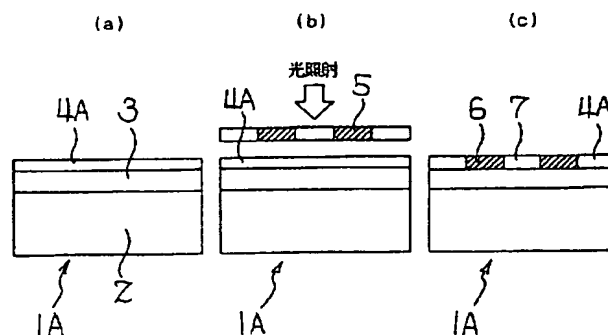
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 情報記録媒体、情報記録方法、情報記録消去方法及び印刷方法

(57) 【要約】

【課題】 簡易で安価にして画像部と非画像部との境界が鮮明となる潜像の記録形成を可能にする。

【解決手段】 撥水性記録体表面 4 A に対して画像情報を担持した光を照射すると、光触媒の親水化反応で光照射された部分が親水化するので、撥水性記録体表面 4 A には画像情報のパターンに応じた撥水性領域 6 と親水性領域 7 との境界を持つ潜像が形成され、情報記録媒体 1 A が製版されることになる。よって、光触媒の特性と光エネルギーを利用するだけの簡易で安価にして画像部と非画像部との境界が鮮明となる潜像製版が可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 撥水性又は撥油性材料層の表面に光触媒及び光触媒を含む材料による薄膜をコーティングしてなり表面が撥水性又は撥油性を示すことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項2】 撥水性又は撥油性材料層中に光触媒及び光触媒を含む材料の粉末を分散させてなり表面が撥水性又は撥油性を示すことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項3】 光触媒及び光触媒を含む材料をベースとする光触媒層表面に撥水性又は撥油性材料層をコーティングしてなり表面が撥水性又は撥油性を示すことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項4】 撥水化处理したフラクタル構造を持つ薄膜表面に光触媒及び光触媒を含む材料による光触媒薄膜をコーティングしてなることを特徴とする情報記録媒体。

【請求項5】 撥水化处理したフラクタル構造を持つ薄膜中に光触媒及び光触媒を含む材料の粉末を分散させてなることを特徴とする情報記録媒体。

【請求項6】 光触媒及び光触媒を含む材料をベースとする光触媒層表面に撥水化处理したフラクタル構造を持つ薄膜をコーティングしてなることを特徴とする情報記録媒体。

【請求項7】 撥水性又は撥油性材料層が表面自己配向機能又は感熱濡れ性可逆的变化特性を有することを特徴とする請求項1ないし6の何れかに記載の情報記録媒体。

【請求項8】 請求項1ないし7の何れかに記載の情報記録媒体の表面に対して画像情報を担持した光を照射し、前記情報記録媒体中の光触媒の親水化又は親油化反応に基づき前記情報記録媒体表面に画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像を形成するようにしたことを特徴とする情報記録方法。

【請求項9】 請求項1ないし6の何れかに記載の情報記録媒体の表面に対して画像情報を担持した光を照射し、前記情報記録媒体中の光触媒の親水化又は親油化反応に基づき前記情報記録媒体表面に画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像を形成し、その後、前記情報記録媒体を暗所に一定時間以上放置して潜像を消去するようにしたことを特徴とする情報記録消去方法。

【請求項10】 請求項1ないし7の何れかに記載の情報記録媒体の表面に対して画像情報を担持した光を照射し、前記情報記録媒体中の光触媒の親水化又は親油化反応に基づき前記情報記録媒体表面に画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像を形成し、その後、前記情報記録媒体に対して異なる波長の光を照射、電圧印加又は加熱なる処理を施して潜像を消去するようにしたことを特徴とする情報記録消去方法。

【請求項11】 請求項1ないし7の何れかに記載の情報記録媒体の表面に対して画像情報を担持した光を照射

し、前記情報記録媒体中の光触媒の親水化又は親油化反応に基づき前記情報記録媒体表面に画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像を形成し、この情報記録媒体の潜像をインキにより現像し、そのインキ像を被記録媒体上に転写するようにしたことを特徴とする印刷方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、印刷向けの情報記録媒体、情報記録方法、情報記録消去方法及び印刷方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、印刷技術において、平版刷版は、撥水性部分と親水性部分或いは親油性部分と撥油性部分とから画像形成させるもので、ショートラン用、ロングラン用、高精細用、軽印刷用などの簡易印刷から高級な商業印刷まで多様な対応ができ、オフセット刷版として注目を集めている。

【0003】 例えば、表面親水性化された金属製スリーブ上にリボンを重ねて、その上からレーザ露光を行い、リボンの親油性層を版面に熱転写し、その後、熱風により定着させることで、通常のオフセット刷版として印刷を行える。印刷終了後、専用溶液で消去することで、再び次の製版に繰返し使用できるというものである(MAN Roland社のDICOWEB, J. Schneider, B. Nussel and A. Franz-Burgholz: Digital Change Over (DICO) Technology for lithographic Offset Printing, I S & T 11th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, P. 291, 1995. 参照)。このプロセスは解像度が高い、製版速度が速い、繰返し使用できる等の点は高く評価できるが、製版工程としてレーザ露光、熱転写、定着、溶液消去などの複雑な工程が必要となる。また、製版プロセスはヒートモードであり、大出力のYAGレーザと変調素子AOMを用いるので、システムが複雑化し、かつ、高価になることは想像に難くない。また、画像部の強度は十分ではないため、耐刷力は数千部しかできない。しかも、製版の繰返し回数も数十回に限られている。

【0004】 一方、現像、定着などの前処理工程の不要なオフセット印刷製版方法も開発されている。例えば、親油性樹脂を成分とする物質の表面を化成処理して親水性層を形成した後、レーザ光を照射することによりこの親水性層を選択的に除去して画像部を形成させる方法がある(特開昭49-118501号公報参照)。しかし、レーザ光を用いて親油性樹脂成分を急激な熱分解により食刻させ、平又は凹版とするものであるため、製版に際して大きなエネルギーを必要とするのみならず、樹脂の燃え殻などが版面に付着するため、解像度の優れた鮮明な印刷物を得ることが困難である。また、所定のスルホン酸基を導入することにより殆ど食刻を行うことな

10

20

30

40

50

く製版する方法があるが(特開昭60-102632号公報、特開昭60-132760号公報参照)、比較的大きなエネルギー密度の光が必要であるため、実用的には、数ワット以上の出力を有するレーザを使う必要がある。

【0005】また、高分子材料の感熱濡れ性可逆的变化を利用し、記録プロセスへ応用したものとして、繰返し製版できるプロセスが開発されている(特開平3-178478号公報参照)。このプロセスは高分子材料の液体中加熱と空气中加熱により液体に対する接触角を可逆的に変化させることができるという特性を利用している。しかし、この接触角の変化の差は約60度(空气中加熱接触角は約120度、液中加熱接触角は約60度)であるため、画像部と非画像部との境界の明瞭性が大きな課題となっている。また、液中加熱接触角は約60度しかないので、親水性が十分ではなく、粘度の高いインキを使うしかない。結局、色々な課題が生じてしまう。また、製版する時、画像部を100度以上まで加熱することが必要で、大きなエネルギーが必要である。

【0006】また、相対的に親水性材料層の表面に撥水性物質を塗布することにより、この表面に撥水性膜を形成し、その表面に画像情報を担持した光を照射することにより、光触媒、若しくはこの光触媒を含有する物質により撥水性膜を分解除去し、その表面にインク付着性パターンを形成することで繰返し画像を形成する製版方法も提案されている(特開平9-131914号公報参照)。この方法は前述した特開昭49-118501公報で提案されている方法と同じように撥水性膜の分解によって生じた燃え殻などが版面に付着するため、解像度の優れた鮮明な印刷物を得ることが困難である。また、撥水性膜を形成する塗布工程が必要であるので、製版システムが複雑化し高価になることは予想に難くない。

【0007】以上の製版方式は主にヒートモードと考えられ、大きなエネルギーが必要である。一般的に、ヒートモードの製版方式ではサーマルヘッド或いは大出力のレーザを用いている。しかし、サーマルヘッドを用いて製版する場合、解像度が低い(600dpiが限界)、コストが高い、製版速度も遅い等の欠点がある。また、加熱方式であるので、サーマルヘッドの熱劣化と経時劣化が避けられないため、寿命は短く、サーマルヘッドで製版する時に劣化発熱体の部分が黒スジ状の汚れとして画像に出てしまう。

【0008】大出力のレーザを用いてヒートモードで製版すると、解像度は高いが、大出力のレーザが必要である。YAGレーザ、半導体励起固体レーザなどはよく製版に利用されているが、レーザ本体に駆動装置と変調装置とを合わせると非常に高価である。直接変調できる大出力の半導体レーザを利用すると、一般的に大出力の半導体レーザは多モードであるので、光スポット径を小さく絞ることができず解像度を上げるのが難しい現状にあ

る。しかも、大出力(数W)の半導体レーザとそのレーザを制御駆動する電源、半導体レーザの温度制御装置なども高価である。単一モードで中出力(数百mW)の半導体レーザを使うと高い製版解像度が得られるが、製版速度には問題があり、半導体レーザとそのレーザを制御駆動する電源、半導体レーザの温度制御装置も必要であり、将来、大出力、中出力の半導体レーザのコストが下がったとしても、全体的にはコストが高いという問題は解決できない。製版の解像度、速度とコストを考えると、低い出力(30mW以下)の半導体レーザで製版できるプロセスが望ましい。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、画像情報を担持した光を照射するだけで、簡易で安価にして画像部と非画像部との境界が鮮明となる潜像を形成し得る新規な情報記録媒体及び情報記録方法を提供することを目的とする。

【0010】また、本発明は、上記の情報記録方法を利用することで、タック値或いは粘度の低いインキや安くて自由に粘度を調整できるエマルジョンインキを使用して鮮明な画像を形成できる印刷方法を提供することを目的とする。

【0011】また、本発明は、可視、近紫外、紫外領域の放射光源、低出力のレーザ光源、特に直接変調できる半導体レーザ、発光ダイオードなどを記録用光源として用い得る簡易にして安価な情報記録媒体、情報記録方法及び印刷方法を提供することを目的とする。

【0012】さらに、本発明は、繰返し使用でき、資源の節約等に役立つ情報記録媒体及び情報記録消去方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】<発明の構成>請求項1記載の発明の情報記録媒体は、撥水性又は撥油性材料層の表面に光触媒及び光触媒を含む材料による薄膜をコーティングしてなり表面が撥水性又は撥油性を示す。請求項2記載の発明の情報記録媒体は、撥水性又は撥油性材料層中に光触媒及び光触媒を含む材料の粉末を分散させてなり表面が撥水性又は撥油性を示す。請求項3記載の発明の情報記録媒体は、光触媒及び光触媒を含む材料をベースとする光触媒層表面に撥水性又は撥油性材料層をコーティングしてなり表面が撥水性又は撥油性を示す。

【0014】請求項4記載の発明の情報記録媒体は、撥水化处理したフラクタル構造を持つ薄膜表面に光触媒及び光触媒を含む材料による光触媒薄膜をコーティングしてなる。請求項5記載の発明の情報記録媒体は、撥水化处理したフラクタル構造を持つ薄膜中に光触媒及び光触媒を含む材料の粉末を分散させてなる。請求項6記載の発明の情報記録媒体は、光触媒及び光触媒を含む材料をベースとする光触媒層表面に撥水化处理したフラクタル構造を持つ薄膜をコーティングしてなる。

【0015】請求項7記載の発明は、請求項1ないし6の何れかに記載の情報記録媒体の撥水性又は撥油性材料層が表面自己配向機能又は感熱濡れ性可逆的变化特性を有する。

【0016】請求項8記載の発明の情報記録方法は、請求項1ないし7の何れかに記載の情報記録媒体の表面に対して画像情報を担持した光を照射し、前記情報記録媒体中の光触媒の親水、親油化反応に基づき前記情報記録媒体表面に画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像を形成するようにした。

【0017】請求項9記載の発明の情報記録消去方法は、請求項1ないし6の何れかに記載の情報記録媒体の表面に対して画像情報を担持した光を照射し、前記情報記録媒体中の光触媒の親水、親油化反応に基づき前記情報記録媒体表面に画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像を形成し、その後、前記情報記録媒体を暗所に一定時間以上放置して潜像を消去するようにした。

【0018】請求項10記載の発明の情報記録消去方法は、請求項1ないし7の何れかに記載の情報記録媒体の表面に対して画像情報を担持した光を照射し、前記情報記録媒体中の光触媒の親水、親油化反応に基づき前記情報記録媒体表面に画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像を形成し、その後、前記情報記録媒体に対して異なる波長の光を照射、電圧印加又は加熱なる処理を施して潜像を消去するようにした。

【0019】請求項11記載の発明の印刷方法は、請求項1ないし7の何れかに記載の情報記録媒体の表面に対して画像情報を担持した光を照射し、前記情報記録媒体中の光触媒の親水、親油化反応に基づき前記情報記録媒体表面に画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像を形成し、この情報記録媒体の潜像をインキにより現像し、そのインキ像を被記録媒体上に転写するようにした。

【0020】＜発明の原理＞通常的环境中では、物質表面は大なり小なり水を弾く。物質が水をどの程度弾くかは、水滴と物質表面との接触角によって表すことができる。水との接触角は、ガラスなどの無機材料では20度から30度程度、また樹脂では70度から90度程度、さらに撥水性の樹脂であるシリコン樹脂やフッ素樹脂では90度以上と、物質によって違う。しかし、水との接触角が10度以下のものはこれまでほとんどなく、わずかに吸水性の材料や、せっけんなどの界面活性剤による活性化表面などが考えられるのみである。しかもこれらは耐久性に乏しく、長時間その効果を発揮することは難しい。

【0021】この点、光触媒、特に酸化チタン光触媒に適当な組成を組み合わせた薄膜表面は、ユニークな性質を示す。この材料表面は、最初は水との接触角が数10度以上であるが、紫外線を当てると接触角が減少し、最後には親水状態となり（水に対して接触角は0度まで含

む）、全く水を弾かなくなる。さらに、その後数10時間、紫外線を照射しなくても、接触角は数度程度の親水状態を維持し、1週間程度で徐々に光照射前の撥水状態（水に対して接触角は90度以上）に戻る。また、再び紫外線を照射するだけで親水性を回復する（「光触媒とはなにか」O plus E, No. 211参照）。例えば、シリコン樹脂に光触媒を組み合わせたコート表面に光照射した場合、光照射前は接触角は90度以上あり、表面の水は水玉状になっているが、光照射後は接触角はほぼ0度となり、一様な水膜状になっている（「光クリーン革命」藤嶋昭・橋本和仁共著参照）。最近では、酸化チタン光触媒に適当な組成を組み合わせた薄膜表面は油に対しても非常に親和性の高い、親油的な性質を示すことも知られている（Rong Wang, Kazuhito Hashimoto and Akira Fujishima: Light-induced Amphiphilic Surfaces, Nature, Vol. 388, July 31, 1997参照）。

【0022】なぜこのような現象が生じるかについては、理由は全て解明された訳ではないが、主に二つの推定モデルが考えられる。一つの推定モデルは、元々物質表面に吸着している微量の疎水性分子が光触媒作用により分解され、ここに物理吸着水層が非常に薄く生成するためであると考えている。つまり、光触媒親水性の機構は次のように示すことができる。

【0023】ステップ1：TiO<sub>2</sub>表面の化学吸着水は不安定で、空気中の疎水性分子を吸着して安定化している。

ステップ2：光が当たると、疎水性分子が光触媒により分解され、化学吸着水が露出する。

ステップ3：露出した化学吸着水に、物理吸着水が結合する。

ステップ4：物理吸着水が表面拡散により構造中に取り込まれて安定化する。

【0024】もう一つの推定モデルは、酸化チタン光触媒の親水性反応は酸化チタン光触媒表面自体の光誘起された化学吸着水の脱着に起因した反応である（前述の「光触媒とはなにか」O plus E, No. 211参照）。

【0025】従って、例えば上記のような特性を提示する請求項1ないし7の何れかに記載の発明のような情報記録媒体を用い、請求項8記載の発明のように、その表面に画像情報を担持した光を照射すれば、光の照射された部分は撥水性から親水性、撥油性から親油性に変化する、という光触媒の親水、親油化反応なる特性を利用することで、撥水性と親水性、撥油性と親油性、撥水・撥油性と親水・親油性、或いは、撥水・親油性と親水・撥油性との鮮明なる境界特性を持つ潜像を形成することができる。これにより、潜像が形成された情報記録媒体をダイレクト製版として機能させることができ、このためにもヒートモードではなく光エネルギーを用いて記録を行えるため、低エネルギーかつ簡単なプロセスで製版

10

20

30

40

50

可能となる。そして、請求項1記載の発明のように、このような情報記録媒体の潜像をインキにより現像し、そのインキ像を被記録媒体上に転写するだけで製版印刷を簡単に行うことができる。

【0026】光触媒の親水性を撥水状態に回復する過程を見ると親水性と撥水性の間の変化に繰返し性があると考えられる。そこで、例えば請求項9記載の発明の情報記録消去方法のように、請求項1ないし6の何れかに記載の情報記録媒体の表面に対して画像情報を担持した光を照射し、情報記録媒体中の光触媒の親水、親油化反応に基づき情報記録媒体表面に画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像を形成し、その後、情報記録媒体を暗所に一定時間以上放置して潜像を消去することで、撥水性又は撥油性を回復させて、再び情報記録媒体に対する情報の記録が可能となり、繰返し使用が可能となる。

【0027】しかし、ここに撥水状態に戻るのは自然的な過程であるので、速度が遅く、記録した画像の消去には不適切と思われる。しかし、自然的な過程としても、この過程では必ず何らかの原理で光触媒の親水性が撥水状態に変化しているので、この原理を解明できれば、人工的に、親水性を撥水状態に変化する過程を加速して、印刷製版に適用できる繰返し性を得られるものと考えられる。光触媒親水性変化の原理から考えると、違う波長の光で照射する、電圧印加又は表面を加熱するなどの方法が考えられる。例えば、請求項10記載の発明の情報記録消去方法のように、請求項1ないし7の何れかに記載の情報記録媒体の表面に対して画像情報を担持した光を照射し、情報記録媒体中の光触媒の親水、親油化反応に基づき情報記録媒体表面に画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像を形成し、その後、情報記録媒体に対して異なる波長の仮を照射、電圧印加又は加熱なる人工的な処理を施して潜像を消去することで、より短時間で撥水性又は撥油性を回復させて、再び情報記録媒体に対する情報の記録が可能となり、繰返し使用が可能となる。この時、使用する光と熱エネルギーは大きくなる性質があるが、記録した画像を一括消去するため、解像度、光の変調、光スポットを小さく絞るなどの要求はなくなり、簡単に実現できると思われる。

【0028】また、前述したように高分子材料の感熱濡れ性可逆的变化（液体中加熱と空気中加熱により接触角の可逆的变化）を利用し、繰返し製版できるプロセスが提案されているが（前述の特開平3-178478号公報参照）、液体中加熱接触角と空気中加熱接触角の差は約60度であるため、画像部と非画像部の境界の明瞭性が大きな課題となっており、かつ、液体中加熱接触角は約60度しかないので、親水性には十分ではない。この点、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料は光照射により親水性が生じるという特性を利用して、高分子材料の感熱濡れ性可逆的变化と組み合わせて、液

体中加熱接触角と空気中加熱接触角の差を大きくし、画像部と非画像部の境界の明瞭性を向上させることができる。また、高度な親水性によりタック値或いは粘度の低いインキを使用できる。さらに、紙のインキ吸収、定着、乾燥特性に応じて自由に粘度を調整できる安価なエマルジョンインキを使用できる。

【0029】記録・消去を繰返すことで繰返し記録することによる利点はたくさんある。まず、版材（情報記録媒体）は繰返し利用できるもので、資源の節約、ごみの減少と環境の保護に対して貢献できる。また、版材の交換不要或いは交換の回数を少なくできるので、操作は簡単である。しかも、コストの削減、生産性の向上なども予想できる。

【0030】酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料の親水性と撥水性の接触角の間の差は90度以上と大きく、画像部と非画像部の境界の明瞭性は優れていると考えられる。また、親水性の接触角は0度までと低くすることができ、粘度の低いインキでも使うことができる。また、接触角はコーティングされた基材或いは光触媒を担持する基材の表面性質によって変化させることができる。例えば、撥水性の高分子材料表面にコーティングすると、光照射前は接触角は100度以上に上げることができる。撥水処理した花卉状組織を持つアルミナ薄膜は接触角は165度の撥水性を示す（Kiyoharu Tadanaga etc.: Super-water-repellent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating films with high transparency, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 4, (1977) p. 1040-1042参照）。これによって、材料の選択と処理により、親水性と撥水性の接触角の間の差を大きくすることができる。つまり、使うインキの特性に合わせて、親水性と撥水性の間の接触角を調整することができる。また、タック値或いは粘度の低いインキや、紙のインキ吸収、定着、乾燥特性に応じて自由に粘度を調整できる安価なエマルジョンインキを使用することもできる。

【0031】また、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒親水性薄膜は一種の光半導体であるため、親水変化はヒートモードではなく、光電効果の一つと考えられる。よって、親水変化に必要なエネルギーは小さく、一般的に太陽の下でも、十分な効果を出すことができる。太陽光の中で約3mW/cm<sup>2</sup>の紫外線強度はあると考えられている（前述の「光クリーン革命」、藤嶋昭・橋本和仁共著参照）。もし、出力10mWのレーザを用いて製版し、光スポットは5μmまで絞った場合は、紫外線強度は太陽光の約百万倍になる。製版にはこれで十分であると考えられる。

【0032】印刷製版プロセスを考えると、暗室以外或いは可視光がある環境でも作業ができるようにするために、印刷版としては可視光への反応を避ける必要がある。このことから、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料から作った版材が紫外線だけに感度を持

つのは大きな利点である。

【0033】一般的に紫外線光源(波長は400nm以下)は高圧水銀灯、白色蛍光灯、アルゴン・イオンレーザ(既にデジタルスクリーン製版システムに応用例があり:DISE 3 Mogafo A/S)、ガスレーザと固体レーザなどがある。高圧水銀灯、白色蛍光灯などは安価であるが、発光効率が低く、発光スペクトルも広い。製版する時変調が必要で、寿命も短いなどの欠点がある。固体レーザも光源としての性能はよいが、コストが高いという問題がある。今現在、紫外線半導体レーザはまだ開発中であるが、製版に一番適した光源と考えられる。1万時間を超える使用寿命の紫青色半導体レーザ(発振波長は403.7nm)の開発は既に成功している(InGa<sub>N</sub>系多重量子井戸構造半導体レーザの現状、第58回応用物理学学会学術講演会、講演番号4A2C, 1997, 10月)、(Nakamura, S. etc., Present Status of InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> Based Laser Diodes, The Second International Conference on Nitride Semiconductors ICNS'97 講演番号S-1, 1997, 10月参照)。半導体レーザの開発現状と歴史から見ると、光源として最適なる紫外線半導体レーザの実用化は近いものと期待できる。

【0034】また、低い出力のレーザ、特に半導体レーザで製版できる利点もたくさんある。まず、半導体レーザ本体は低価で購入することができる。また、大きな電流を出力する必要はないので、レーザの駆動制御装置も簡単、安価に作れる。また、半導体レーザは直接変調できるため、E/O、A/Oなどの変調装置も必要ではない。低出力の半導体レーザは単一モードで発振できるので、光スポット径はミクロンオーダーまで絞ることができ、高い解像度の記録を簡単に実現できる。また、電子写真システムの中でよく利用されているポリコンミラースキャン光学系を利用でき、低価格で高速、高精度の記録ができる。それから、露光時間或いは露光光強度の制御によって、記録体の親水、親油性の程度(接触角)を制御できるので、インキ付着の量を調整することにより、階調性を実現することもできる。低出力レーザの発熱は少ないため、温度制御装置も要らない。この結果、熱によって記録材表面の破壊などもなくなり、操作の便利性と安全性も高くなる。

【0035】さらに、酸化チタン光触媒の硬度はガラス程度に高く(モース強度5.5~7)、耐摩耗性を持った材料を得るのに適しているため、耐刷性の高い印刷版を作ることができる。

【0036】

【発明の実施の形態】<第一の実施の形態>本発明の第一の実施の形態を図1ないし図8に基づいて説明する。

【0037】<情報記録媒体の構成例>本実施の形態における情報記録媒体1の構成例を図1に示す。情報記録媒体1としては、例えば、図1(a)に示すように、媒

体ベース2a上に形成した撥水性又は撥油性材料層3aの表面に、光触媒及び光触媒を含む材料で形成した薄膜4aをコーティングしてなるもの、図1(b)に示すように、媒体ベース2b上に形成される撥水性又は撥油性材料層3b中に光触媒及び光触媒を含む材料の粉末4bを分散させてなるもの、或いは、図1(c)に示すように、媒体ベース2c上に形成した光触媒及び光触媒を含む材料をベースとする光触媒層3c表面に撥水性又は撥油性材料層4cをコーティングしてなるものが用いられる。ここでは、説明を簡単にするため、図1(a)~(c)で示すような情報記録媒体1を共通化させて、図1(d)に示すように、ベース2、記録体3、記録体表面4のように表すものとする。ここに、記録体表面4は撥水性又は撥油性を示す構成とされている。

【0038】用いる光触媒としては、酸化チタンが望ましい。図1(a)の構成では、光触媒による薄膜4aの厚さが厚すぎると下地の撥水性又は撥油性材料層3aが機能しなくなる。そこで、光触媒による薄膜4aの厚みは触媒作用が損なわれない範囲でなるべく薄いこと、具体的には、1μm以下が望ましい。図1(b)の構成では、光触媒の微粒子なる粉末4bは撥水性又は撥油性材料層3bの機能を損なわない程度になるべく小さいほうが望ましい。粒子径としては、1μm以下が望ましい。図1(c)の構成では、撥水性又は撥油性材料層4cの厚みが厚いと下地の光触媒層3cの表面への効果が弱くなる。そこで、撥水性又は撥油性材料は薄いこと、具体的には10μm以下が望ましい。特に、図1(c)に示す構成では、表層に位置する撥水性又は撥油性材料層4cは、光触媒が活性となる波長の光に対して透過性があることが望ましい。

【0039】ここに、光触媒として、最適な酸化チタンを用いる場合の情報記録媒体1の形成方法について説明する。図1(a)や図1(c)に示すような層構造とする場合であれば、高光活性の酸化チタン微粒子を結合剤中に分散させて塗料化し、媒体ベース上に塗布することによって酸化チタン光触媒の薄膜を形成し、或いは、酸化チタンの有機化合物を加熱分解することで酸化チタン光触媒の薄膜を形成し、或いは、活性の高いアナターゼ型酸化チタンソルの水懸濁液をスプレ法、スピコート法で媒体ベース上に形成すればよい。図1(b)に示すような分散構造とする場合であれば、フッ素樹脂などの酸化されにくい材料の中に酸化チタンの微粒子を直接分散させればよい。

【0040】上記のような情報記録媒体1を用いた情報記録方法ないしは印刷方法の数例を例1-1~例1-8として以下に説明する。

【0041】<例1-1>例1-1を図2を参照して説明する。酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料で形成した薄膜を撥水性材料層表面にコーティングし、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を

含む材料の粉末を撥水性材料層中に分散させ、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料をベースとする層の表面に撥水性材料層をコーティングすることで、表面が撥水性を示す情報記録媒体を用いる。図 2 (a) の情報記録媒体 1 A の例では、記録体 3 上に撥水性記録体表面 4 A が形成された構成例を示す。また、撥水性材料としては、パーフルオロ化してフッ素化率を高めた P T F E の微粒子を用いてバインダと合わせて製造した塗料（水に対して 1 5 0 度以上の接触角を持つ）、シリコン樹脂、フルオロアルキルトリメトキシシラン（F A S s）等が用いられる。このような情報記録媒体 1 A の表面を、図 2 (b) に示すように適当な波長を持つレーザ（発振波長は 4 0 3 . 7 n m の紫青色半導体レーザ）或いは 3 7 1 n m の波長を持つ紫外線発光ダイオードで記録したい画像情報に応じた光を照射する。画像情報を担持した光の照射は、レーザ光のスキニング照射でもよいが、図 2 (b) に示すように画像情報に応じた濃淡を有するマスクパターン 5 を用いた露光方式であってもよい。情報記録媒体 1 A の表面にこのような光照射を行うと、光触媒の親水化反応で光照射された部分が親水性化し、図 2 (c) に示すように、撥水性記録体表面 4 A で画像情報のパターンに応じた撥水性領域 6 と親水性領域 7 との境界が形成される。ここに、画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情報記録媒体 1 A がダイレクト製版されたことになる。そこで、このような情報記録媒体 1 A の表面の撥水性領域 6 と親水性領域 7 とのパターンに対して水性インキ或いは O / W エマルジョンインキを供給することで現像し、そのインキ像を紙などの被記録媒体に転写することで、情報記録媒体 1 A に記録した画像情報を可視化可能な状態に印刷することができたものである。

【 0 0 4 2 】 < 例 1 - 2 > 例 1 - 2 では、例 1 - 1 における酸化チタンに代えて酸化亜鉛を光触媒として用いる点のみを異ならせ、他の条件等は全て同一として情報記録媒体 1 A に対する情報記録（潜像形成＝製版）、及び、印刷を行ったものである。この場合の酸化亜鉛の薄膜は陽極酸化法を用いて形成される。この場合の情報記録媒体 1 A に対する情報記録（潜像形成＝製版）、及び、印刷は例 1 - 1 の場合と同様に行えたものである。

【 0 0 4 3 】 < 例 1 - 3 > 例 1 - 3 を図 3 を参照して説明する。酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料で形成した薄膜を撥油性材料層表面にコーティングし、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料の粉末を撥油性材料層中に分散させ、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料をベースとする層の表面に撥油性材料層をコーティングすることで、表面が撥油性を示す情報記録媒体を用いる。図 3 (a) の情報記録媒体 1 B の例では、記録体 3 上に撥油性記録体表面 4 B が形成された構成例を示す。また、撥油性材料としてはアラビアゴムなどの水溶性ポリマが

用いられる。このような情報記録媒体 1 B の表面を、図 3 (b) に示すように適当な波長を持つレーザ（発振波長は 4 0 3 . 7 n m の紫青色半導体レーザ）或いは 3 7 1 n m の波長を持つ紫外線発光ダイオードで記録したい画像情報に応じた光を照射する。画像情報を担持した光の照射は、前述したようにレーザ光のスキニング照射でもよいが、図 3 (b) に示すように画像情報に応じた濃淡を有するマスクパターン 5 を用いた露光方式であってもよい。情報記録媒体 1 B の表面にこのような光照射を行うと、光触媒の親油化反応で光照射された部分が親油化し、図 3 (c) に示すように、撥油性記録体表面 4 B で画像情報のパターンに応じた撥油性領域 8 と親油性領域 9 との境界が形成される。ここに、画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情報記録媒体 1 B がダイレクト製版されたことになる。そこで、このような情報記録媒体 1 B の表面の撥油性領域 8 と親油性領域 9 とのパターンに対して油性インキ或いは W / O エマルジョンインキを供給することで現像し、そのインキ像を紙などの被記録媒体に転写することで、情報記録媒体 1 B に記録した画像情報を可視化可能な状態に印刷することができたものである。

【 0 0 4 4 】 < 例 1 - 4 > 例 1 - 4 を図 4 を参照して説明する。酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料で形成した薄膜を撥油・撥水性材料層表面にコーティングし、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料の粉末を撥油・撥水性材料層中に分散させ、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料をベースとする層の表面に撥油・撥水性材料層をコーティングすることで、表面が撥油性・撥水性を示す情報記録媒体を用いる。図 4 (a) の情報記録媒体 1 C の例では、記録体 3 上に撥油・撥水性記録体表面 4 C が形成された構成例を示す。また、撥油・撥水性材料としてはパーフルオロアルキル基を有するポリマ或いは P T F E 微粒子を含む材料、フッ素系樹脂などが用いられる。このような情報記録媒体 1 C の表面を、図 4 (b) に示すように適当な波長を持つレーザ（発振波長は 4 0 3 . 7 n m の紫青色半導体レーザ）或いは 3 7 1 n m の波長を持つ紫外線発光ダイオードで記録したい画像情報に応じた光を照射する。画像情報を担持した光の照射は、前述したようにレーザ光のスキニング照射でもよいが、図 4 (b) に示すように画像情報に応じた濃淡を有するマスクパターン 5 を用いた露光方式であってもよい。情報記録媒体 1 C の表面にこのような光照射を行うと、光触媒の親油・親水化反応で光照射された部分が親油・親水化し、図 4 (c) に示すように、撥油・撥水性記録体表面 4 C で画像情報のパターンに応じた撥油・撥水性領域 1 0 と親油・親水性領域 1 1 との境界が形成される。ここに、画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情報記録媒体 1 C がダイレクト製版されたことになる。そこで、このような情報記録媒体



1 Cの表面の撥油・撥水性領域 1 0と親油・親水性領域 1 1とのパターンに対して水性インキ、油性インキ、O/Wエマルジョンインキ或いはW/Oエマルジョンインキを供給することで現像し、そのインキ像を紙などの被記録媒体に転写することで、情報記録媒体 1 Cに記録した画像情報を可視化可能な状態に印刷することができたものである。

【0045】<例1-5>例1-5を図5を参照して説明する。酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料で形成した薄膜を親油・撥水性材料層表面にコーティングし、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料の粉末を親油・撥水性材料層中に分散させ、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料をベースとする層の表面に親油・撥水性材料層をコーティングすることで、表面が撥油性・撥水性を示す情報記録媒体を用いる。図5(a)の情報記録媒体 1 Dの例では、記録体 3上に親油・撥水性記録体表面 4 Dが形成された構成例を示す。また、親油・撥水性材料としてはポリオレフィン系樹脂、具体的にポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレンなどが用いられる。このような情報記録媒体 1 Dの表面を、図5(b)に示すように適当な波長を持つレーザ(発振波長は403.7 nmの紫青色半導体レーザ)或いは371 nmの波長を持つ紫外線発光ダイオードで記録したい画像情報に応じた光を照射する。画像情報を担持した光の照射は、前述したようにレーザ光のスキヤニング照射でもよいが、図5(b)に示すように画像情報に応じた濃淡を有するマスクパターン5を用いた露光方式であってもよい。情報記録媒体 1 Dの表面にこのような光照射を行うと、光触媒の親水化反応で光照射された部分が親水化し、図5(c)に示すように、親油・撥水性記録体表面 4 Dで画像情報のパターンに応じた親油・撥水性領域 1 2と親油・親水性領域 1 3との境界が形成される。ここに、画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情報記録媒体 1 Dがダイレクト製版されたことになる。そこで、このような情報記録媒体 1 Dの表面の親油・撥水性領域 1 2と親油・親水性領域 1 3とのパターンに対して水性インキ、油性インキ、O/Wエマルジョンインキ或いはW/Oエマルジョンインキを供給することで現像し、そのインキ像を紙などの被記録媒体に転写することで、情報記録媒体 1 Dに記録した画像情報を可視化可能な状態に印刷することができたものである。

【0046】<例1-6>例1-6を図6を参照して説明する。酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料で形成した薄膜を親水・撥油性材料層表面にコーティングし、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料の粉末を親水・撥油性材料層中に分散させ、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料をベースとする層の表面に親水・撥油性材料層

をコーティングすることで、表面が親水・撥油性を示す情報記録媒体を用いる。図6(a)の情報記録媒体 1 Eの例では、記録体 3上に親水・撥油性記録体表面 4 Eが形成された構成例を示す。このような情報記録媒体 1 Eの表面を、図6(b)に示すように適当な波長を持つレーザ(発振波長は403.7 nmの紫青色半導体レーザ)或いは371 nmの波長を持つ紫外線発光ダイオードで記録したい画像情報に応じた光を照射する。画像情報を担持した光の照射は、前述したようにレーザ光のスキヤニング照射でもよいが、図6(b)に示すように画像情報に応じた濃淡を有するマスクパターン5を用いた露光方式であってもよい。情報記録媒体 1 Eの表面にこのような光照射を行うと、光触媒の親油化反応で光照射された部分が親油化し、図6(c)に示すように、親水・撥油性記録体表面 4 Eで画像情報のパターンに応じた親水・撥油性領域 1 4と親水・親油性領域 1 5との境界が形成される。ここに、画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情報記録媒体 1 Eがダイレクト製版されたことになる。そこで、このような情報記録媒体 1 Eの表面の親水・撥油性領域 1 4と親水・親油性領域 1 5とのパターンに対して水性インキ、油性インキ、O/Wエマルジョンインキ或いはW/Oエマルジョンインキを供給することで現像し、そのインキ像を紙などの被記録媒体に転写することで、情報記録媒体 1 Eに記録した画像情報を可視化可能な状態に印刷することができたものである。

【0047】<例1-7>例1-7を図7を参照して説明する。図7(a)に示すようにこの情報記録媒体 1 Fでは、撥水・親油性を示すポリマ層 4 Fを光触媒層 3 Fの表面に形成してなる。ポリマとしては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン樹脂、等の表面エネルギーが30 dyn/cm以下で、アルキル基を有するポリマが用いられ、ベースに塗布又はラミネートすることにより形成される。その後、図7(b)に示すように半導体レーザ励起355 nmの波長を持つ紫外レーザ或いは371 nmの波長を持つ紫外線発光ダイオードで画像情報を担持した光を照射する。情報記録媒体 1 Fの表面にこのような光照射を行うと、光触媒の作用で、ポリマ層 4 Fの表面が親水性化する。これにより、図7(c)に示すように、ポリマ層 4 Fの表面で画像情報のパターンに応じた撥水・親油性領域 1 6と親水・親油性領域 1 7との境界が形成される。ここに、画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情報記録媒体 1 Fがダイレクト製版されたことになる。そこで、このような情報記録媒体 1 Fに対して湿し水を用いる印刷記録を行ったところ、良好なる印刷画像が得られたものである。これは、従来のPS版に相当する記録が行えたことに相当する。さらに、記録後、ポリマ層 4 Fを除去し、別のポリマ層を新たに形成すれば、ベースは交換せず新たな記録が行える。

【0048】<例1-8>例1-8を図8を参照して説明する。図8(a)に示すようにこの情報記録媒体1Gでは、ベース2上に光触媒を含有する撥水・親油性を示すポリマ層4Gを形成してなる。ポリマとしては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン樹脂、等の表面エネルギーが30dyn/cm以下で、アルキル基を有するポリマが用いられ、乳加重合より合成したポリマと酸化チタン微粒子を分散したコート剤をベース2上に塗布することにより形成される。その後、図8(b)に示すように半導体レーザ励起355nmの波長を持つ紫外レーザ

10 あるいは371nmの波長を持つ紫外線発光ダイオードで画像情報を担持した光を照射する。情報記録媒体1Gの表面にこのような紫外光の照射を行うと、光触媒の作用でポリマ層4Gが親水性化する。これにより、図8(c)に示すように、ポリマ層4Gで画像情報のパターンに応じた撥水・親油性領域16と親水・親油性領域17との境界が形成される。ここに、画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情報記録媒体1Gがダイレクト製版されたことになる。そこで、このような情報記録媒体1Gに対してW/Oエマルジョンインキにて現像し、そのインキ像を紙などの被記録媒体に転写することで、情報記録媒体1Gに記録した画像情報を可視化可能な状態に印刷することができたものである。これは、従来のPS版に相当する記録が行えたことに相当する。さらに、記録後、ポリマ層4Gを除去し、別のポリマ層を新たに形成すれば、ベースは交換せず新たな記録が行える。

【0049】<第二の実施の形態>本発明の第二の実施の形態を図9に基づいて説明する。前記実施の形態で示した部分と同一部分は同一符号を用いて示し、説明も省略する(以下の実施の形態でも同様とする)。

【0050】<基本的な情報記録媒体、情報記録方法及び印刷方法>本実施の形態で用いられる情報記録媒体1Hは、基本的には、前記実施の形態の場合と同様であるが、光触媒、例えば酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料で形成した薄膜を撥水化处理したフラクタル構造を持つ薄膜表面にコーティングし、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料の粉末を撥水化处理したフラクタル構造を持つ薄膜の中に分散させ、或いは、撥水化处理したフラクタル構造を持つ薄膜は酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料をベースとする表面にコーティングし、表面が強い撥水性を示すように構成された情報記録媒体が用いられる。図9(a)に示す例では、撥水化处理したフラクタル構造を持つ薄膜なる撥水性記録媒体表面4Hを酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料をベースとする記録媒体3Hの表面にコーティングしてなる情報記録媒体1Hが用いられている。その後、図9(b)に示すように適当な波長を持つレーザ或いは371nmの波長を持つ紫外線発光ダイオードで画像情報を担持した紫外光を情

報記録媒体1Hの表面に照射する。情報記録媒体41の表面にこのような紫外光の照射を行うと、光照射された部分が、光触媒の親水化反応で、撥水性記録媒体表面4Hが親水性化し、図9(c)に示すように撥水性記録媒体表面4Hで画像情報のパターンに応じた撥水性領域18と親水性領域19との境界が形成される。ここに、画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情報記録媒体1Hがダイレクトに製版されたことになる。そこで、このような情報記録媒体1Hに対して水性インキ或いはO/Wインキを用いて現像し、紙などの被記録媒体に転写することで、情報記録媒体1Hに記録された画像情報を可視化可能な状態に印刷することができたものである。

【0051】このような情報記録媒体1H及びその情報記録方法、印刷方法のより具体例を例2-1~例2-3として以下に説明する。

【0052】<例2-1>例2-1では、情報記録媒体1Hにおいて、光触媒としては酸化チタン或いは酸化チタンを含む材料を用いた。撥水性材料としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン樹脂、等の表面エネルギーが30dyn/cm以下で、アルキル基を有するポリマが用いられ、花卉状組織を持つアルミナ薄膜表面のフラクタル構造を持つ長面に酸化チタンと撥水性材料の微粒子を分散した層を薄層で形成することにより作製される。このように作製された情報記録媒体1Hを用い、半導体レーザ励起355nmの波長を持つ紫外レーザにて画像情報に応じた光照射を行い、W/Oエマルジョンインキにて現像したところ、良好なる画像を形成することができたものである。

30 【0053】<例2-2>例2-2では、情報記録媒体1Hにおいて、光触媒としては酸化チタン或いは酸化チタンを含む材料を用いた。撥水性材料としては、フルオロアルキルトリメトキシシラン(FASs)、シリコン樹脂、フッ素樹脂などが用いられ、ソル-ゲル法によってベース2上にフラクタル構造となる多孔質シリカ薄膜を作製し、その上に光触媒を含む撥水化处理材料を塗布することにより形成される。この場合、形成された情報記録媒体1H表面の水に対する接触角は100度以上の撥水性を提示した。このように作製された情報記録媒体1Hを用い、半導体レーザ励起355nmの波長を持つ紫外レーザにて画像情報に応じた光照射を行ったところ、光触媒(酸化チタン)の作用で親水化し、光照射した部分の接触角は0度近い親水性になり、撥水性記録媒体表面4Hで撥水性領域18と親水性領域19との境界が形成された。ここに、画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情報記録媒体1Hがダイレクト製版されたことになる。そこで、このような情報記録媒体1Hの表面の撥水性領域18と親水性領域19とのパターンに対してW/Oエマルジョンインキを供給することで現像し、そのインキ像を紙などの被記録媒体に

転写することで、情報記録媒体1Hに記録した画像情報を可視化可能な状態に印刷することができたものである。

【0054】＜例2-3＞例2-3では、情報記録媒体1Hにおいて、光触媒としては酸化チタン或いは酸化チタンを含む材料を用いた。撥水性材料としては、フルオロアルキルトリメトキシシラン（FASs）、シリコン樹脂、フッ素樹脂などが用いられ、通常のディップコート法によってベース2上に作製したアルミナ薄膜を熱水中に浸漬し、約10～60nmの粗さを持つ花卉状組織を形成した後、この花卉状組織を持つアルミナ薄膜（フラクタル構造）を光触媒を含むフルオロアルキルトリメトキシシラン（FASs）などの撥水化処理材料によって撥水化処理することにより形成される。形成された撥水性記録体表面4Hの水に対する接触角は150度以上の撥水性を提示した。このように作製された情報記録媒体1Hを用い、半導体レーザ励起355nmの波長を持つ紫外レーザにて画像情報に応じた光照射を行ったところ、光触媒（酸化チタン）の作用で親水化し、光照射した部分の接触角は0度近い親水性になり、撥水性記録体表面4Hで撥水性領域18と親水性領域19との境界が形成された。ここに、画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情報記録媒体1Hがダイレクト製版されたことになる。そこで、このような情報記録媒体1Hの表面の撥水性領域18と親水性領域19とのパターンに対してW/Oエマルジョンインキを供給することで現像し、そのインキ像を紙などの被記録媒体に転写することで、情報記録媒体1Hに記録した画像情報を可視化可能な状態に印刷することができたものである。

【0055】＜第三の実施の形態＞本発明の第三の実施の形態を図10ないし図13に基づいて説明する。

【0056】＜基本的な情報記録消去方法＞本実施の形態は、例えば第一又は第二の実施の形態で説明した情報記録方法に対して、その使用後の情報記録媒体に暗所で一定時間以上の放置処理を付加することで繰返し使用を可能にした情報記録消去方法に関する。

【0057】即ち、光触媒及び光触媒を含む材料で形成した薄膜を撥水性又は撥油性材料層表面にコーティングし、或いは、光触媒及び光触媒を含む材料の粉末を撥水性又は撥油性材料層中に分散させ、或いは、光触媒及び光触媒を含む材料をベースとする層の表面に撥水性又は撥油性材料層をコーティングすることで、表面が撥水性又は撥油性を示す情報記録媒体を用いる。このような情報記録媒体の表面を、適当な波長を持つレーザ（発振波長は403.7nmの紫青色半導体レーザ）或いは371nmの波長を持つ紫外線発光ダイオードで記録したい画像情報に応じた光を照射する。情報記録媒体の表面にこのような光照射を行うと、光触媒の親水化又は親油化反応で光照射された部分が親水化又は親油化し、撥水性

記録体表面で画像情報のパターンに応じた撥水性と親水性又は撥油性と親油性との境界が形成される。ここに、画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情報記録媒体がダイレクト製版されたことになる。そこで、このような情報記録媒体の表面に対して水性インキ或いはO/Wエマルジョンインキ又は油性インキ或いはW/Oエマルジョンインキを供給することで現像し、そのインキ像を紙などの被記録媒体に転写することで、情報記録媒体に記録した画像情報を可視化可能な状態に印刷する。この後、本実施の形態では、情報記録媒体を暗所にて一定時間以上放置させる。これにより、情報記録媒体の表面を撥水性又は撥油性を示す状態に回復させ、再び、情報記録媒体の表面に対して適当な波長を持つレーザ光で画像情報に対応した光を照射することで、画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像の形成が可能となったものである。

【0058】このような情報記録消去方法のより具体例を例3-1～例3-4として以下に説明する。

【0059】＜例3-1＞例3-1を図10を参照して説明する。この例は、例1-1の情報記録方法ないし印刷方法に消去工程を付加したものである。酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料で形成した薄膜を撥水性材料層表面にコーティングし、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料の粉末を撥水性材料層中に分散させ、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料をベースとする層の表面に撥水性材料層をコーティングすることで、表面が撥水性を示す情報記録媒体を用いる。図10(a)（＝図2(a)）の情報記録媒体1Aの例では、記録体3上に撥水性記録体表面4Aが形成された構成例を示す。このような情報記録媒体1Aの表面を、図10(b)に示すように適当な波長を持つレーザ（発振波長は403.7nmの紫青色半導体レーザ）或いは371nmの波長を持つ紫外線発光ダイオードで記録したい画像情報に応じた光を照射する。画像情報を担持した光の照射は、レーザ光のスキヤニング照射でもよいが、図10(b)に示すように画像情報に応じた濃淡を有するマスクパターン5を用いた露光方式であってもよい。情報記録媒体1Aの表面にこのような光照射を行うと、光触媒の親水化反応で光照射された部分が親水性化し、図10(c)に示すように、撥水性記録体表面4Aで画像情報のパターンに応じた撥水性領域6と親水性領域7との境界が形成される。ここに、画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情報記録媒体1Aがダイレクト製版されたことになる。そこで、このような情報記録媒体1Aの表面の撥水性領域6と親水性領域7とのパターンに対して水性インキ或いはO/Wエマルジョンインキを供給することで現像し、そのインキ像を紙などの被記録媒体に転写することで、情報記録媒体1Aに記録した画像情報を可視化する。この後、情報記録媒体1Aの表面の

インキを除去し、この情報記録媒体 1 A を暗所に一定時間以上放置する。この結果、撥水性記録体表面 4 A の撥水性が回復し、図 10 (a) に示す当初の情報記録媒体 1 A の状態に戻る。そこで、このような情報記録媒体 1 A に対して再び適当な波長を持つレーザ光を画像情報に応じて照射することにより、画像情報に応じた撥水性領域 6 と親水性領域 7 との境界が新たに形成される。ここに、情報記録媒体 1 A は繰返し使用可能となる。

【0060】＜例 3-2＞例 3-2 を図 11 を参照して説明する。この例は、例 1-3 の情報記録方法ないし印刷方法に消去工程を付加したものである。酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料で形成した薄膜を撥油性材料層表面にコーティングし、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料の粉末を撥油性材料層中に分散させ、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料をベースとする層の表面に撥油性材料層をコーティングすることで、表面が撥油性を示す情報記録媒体を用いる。図 11 (a) (=図 3

(a)) の情報記録媒体 1 B の例では、記録体 3 上に撥油性記録体表面 4 B が形成された構成例を示す。このような情報記録媒体 1 B の表面を、図 11 (b) に示すように適当な波長を持つレーザ (発振波長は 403.7 nm の紫青色半導体レーザ) 或いは 371 nm の波長を持つ紫外線発光ダイオードで記録したい画像情報に応じた光を照射する。画像情報を担持した光の照射は、前述したようにレーザ光のスキニング照射でもよいが、図 11 (b) に示すように画像情報に応じた濃淡を有するマスクパターン 5 を用いた露光方式であってもよい。情報記録媒体 1 B の表面にこのような光照射を行うと、光触媒の親油化反応で光照射された部分が親油化し、図 11 (c) に示すように、撥油性記録体表面 4 B で画像情報のパターンに応じた撥油性領域 8 と親油性領域 9 との境界が形成される。ここに、画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情報記録媒体 1 B がダイレクト製版されたことになる。そこで、このような情報記録媒体 1 B の表面の撥油性領域 8 と親油性領域 9 とのパターンに対して油性インキ或いは W/O エマルジョンインキを供給することで現像し、そのインキ像を紙などの被記録媒体に転写することで、情報記録媒体 1 B に記録した画像情報を可視化する。この後、情報記録媒体 1 B の表面のインキを除去し、この情報記録媒体 1 B を暗所に一定時間以上放置する。この結果、撥油性記録体表面 4 B の撥水性が回復し、図 11 (a) に示す当初の情報記録媒体 1 B の状態に戻る。そこで、このような情報記録媒体 1 B に対して再び適当な波長を持つレーザ光を画像情報に応じて照射することにより、画像情報に応じた撥油性領域 8 と親油性領域 9 との境界が新たに形成される。ここに、情報記録媒体 1 B は繰返し使用可能となる。

【0061】＜例 3-3＞例 3-3 を図 12 を参照して

説明する。この例は、例 1-4 の情報記録方法ないし印刷方法に消去工程を付加したものである。酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料で形成した薄膜を撥油・撥水性材料層表面にコーティングし、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料の粉末を撥油・撥水性材料層中に分散させ、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料をベースとする層の表面に撥油・撥水性材料層をコーティングすることで、表面が撥油性・撥水性を示す情報記録媒体を用いる。図 12 (a) (=図 4 (a)) の情報記録媒体 1 C の例では、記録体 3 上に撥油・撥水性記録体表面 4 C が形成された構成例を示す。このような情報記録媒体 1 C の表面を、図 12 (b) に示すように適当な波長を持つレーザ (発振波長は 403.7 nm の紫青色半導体レーザ) 或いは 371 nm の波長を持つ紫外線発光ダイオードで記録したい画像情報に応じた光を照射する。画像情報を担持した光の照射は、前述したようにレーザ光のスキニング照射でもよいが、図 12 (b) に示すように画像情報に応じた濃淡を有するマスクパターン 5 を用いた露光方式であってもよい。情報記録媒体 1 C の表面にこのような光照射を行うと、光触媒の親油・親水化反応で光照射された部分が親油・親水化し、図 12 (c) に示すように、撥油・撥水性記録体表面 4 C で画像情報のパターンに応じた撥油・撥水性領域 10 と親油・親水性領域 11 との境界が形成される。ここに、画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情報記録媒体 1 C がダイレクト製版されたことになる。そこで、このような情報記録媒体 1 C の表面の撥油・撥水性領域 10 と親油・親水性領域 11 とのパターンに対して水性インキ、油性インキ、O/W エマルジョンインキ或いは W/O エマルジョンインキを供給することで現像し、そのインキ像を紙などの被記録媒体に転写することで、情報記録媒体 1 C に記録した画像情報を可視化する。この後、情報記録媒体 1 C の表面のインキを除去し、この情報記録媒体 1 C を暗所に一定時間以上放置する。この結果、撥油・撥水性記録体表面 4 C の撥油・撥水性が回復し、図 12 (a) に示す当初の情報記録媒体 1 C の状態に戻る。そこで、このような情報記録媒体 1 C に対して再び適当な波長を持つレーザ光を画像情報に応じて照射することにより、画像情報に応じた撥油・撥水性領域 10 と親油・親水性領域 11 との境界が新たに形成される。ここに、情報記録媒体 1 C は繰返し使用可能となる。

【0062】＜例 3-4＞例 3-4 を図 13 を参照して説明する。この例は、第二の実施の形態に準ずる情報記録方法ないし印刷方法に消去工程を付加したものである。酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料で形成した薄膜を撥水処理した花弁状組織を持つアルミナ薄膜表面にコーティングし、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料の粉末を撥水処理

理した花卉状組織を持つアルミナ薄膜の中に分散させ、  
或いは、撥水化処理した花卉状組織を持つアルミナ薄膜  
は酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料を  
ベースとする表面にコーティングし、表面が強い撥水性  
を示す情報記録媒体 1 I を用いる。図 1 3 ( a ) に示す  
例では、撥水化処理した花卉状組織を持つアルミナ薄膜  
なる撥水性記録体表面 4 I を酸化チタン光触媒及び酸化  
チタン光触媒を含む材料をベースとする記録体 3 I の表  
面にコーティングしてなる情報記録媒体 1 I が用いられ  
ている。その後、図 1 3 ( b ) に示すように適当な波長  
を持つレーザ或いは 3 7 1 n m の波長を持つ紫外線発光  
ダイオードで画像情報を担持した紫外光を情報記録媒体  
1 I の表面に照射する。情報記録媒体 1 I の表面にこの  
ような紫外光の照射を行うと、光照射された部分が、光  
触媒の親水化反応で、撥水性記録体表面 4 I が親水性化  
し、図 1 3 ( c ) に示すように撥水性記録体表面 4 I で  
画像情報のパターンに応じた撥水性領域 2 0 と親水・親  
油性領域 2 1 との境界が形成される。ここに、画像情報  
のパターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情  
報記録媒体 1 I がダイレクトに製版されたことになる。  
そこで、このような情報記録媒体 1 I に対して水性イン  
キ或いは O / W インキを用いて現像し、紙などの被記録  
媒体に転写することで、情報記録媒体 1 I に記録された  
画像情報を可視化する。この後、情報記録媒体 1 I の表  
面のインキを除去し、この情報記録媒体 1 I を暗所に一  
定時間以上放置する。この結果、撥水性記録体表面 4 I  
の撥水性が回復し、図 1 3 ( a ) に示す当初の情報記録  
媒体 1 I の状態に戻る。そこで、このような情報記録媒  
体 1 I に対して再び適当な波長を持つレーザ光を画像情  
報に応じて照射することにより、画像情報に応じた撥水  
性領域 2 0 と親水性領域 2 1 との境界が新たに形成され  
る。ここに、情報記録媒体 1 I は繰返し使用可能とな  
る。

【 0 0 6 3 】 < 第四の実施の形態 > 本発明の第四の実施  
の形態を図 1 4 に基づいて説明する。

【 0 0 6 4 】 < 基本的な情報記録消去方法 > 本実施の形  
態で用いられる情報記録媒体は、表面自己配向機能を有  
する撥水性又は撥油性材料層の表面に光触媒及び光触媒  
を含む材料で形成した薄膜を形成し、或いは、表面自己  
配向機能を有する撥水性又は撥油性材料層中に光触媒及  
び光触媒を含む材料の粉末を分散させ、或いは、光触媒  
及び光触媒を含む材料をベースとする光触媒層表面に表  
面自己配向機能を有する撥水性又は撥油性材料層を形成  
し、表面が撥水性又は撥油性を示す構造体とされてい  
る。このような情報記録媒体の表面を、半導体レーザ励  
起 3 5 5 n m の波長を持つ紫外レーザで記録したい画像  
情報に応じた光を照射する。情報記録媒体の表面にこの  
ような光照射を行うと、親水化又は親油化反応で光照射  
された部分が親水化又は親油化し、情報記録媒体表面で  
画像情報のパターンに応じた撥水性と親水性或いは撥油

性と親油性の境界が形成される。ここに、画像情報のパ  
ターンに応じた境界特性を持つ潜像が形成され、情報記  
録媒体がダイレクト製版されたことになる。そこで、こ  
のような情報記録媒体の表面に対して水性インキ或いは  
O / W エマルジョンインキ又は油性インキ或いは W / O  
エマルジョンインキを供給することで現像し、そのイン  
キ像を紙などの被記録媒体に転写することで、情報記録  
媒体に記録した画像情報を可視化可能な状態に印刷す  
る。この後、本実施の形態では、情報記録媒体表面のイン  
キを除去し、情報記録媒体を加熱することで情報記録  
媒体の表面を撥水性又は撥油性を示す状態に回復させ、  
再び、情報記録媒体の表面に対して適当な波長を持つレ  
ーザ光で画像情報に対応した光を照射することで、画像  
情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像の形成が可  
能となったものである。本実施の形態では、加熱すること  
で情報記録媒体を初期状態に回復させているので、繰  
返し使用可能にするための処理時間を短縮できる。

【 0 0 6 5 】 このような情報記録消去方法のより具体例  
を例 4 - 1 ~ 例 4 - 2 として以下に説明する。

【 0 0 6 6 】 < 例 4 - 1 > 例 4 - 1 を図 1 4 を参照して  
説明する。表面自己配向機能を持つ濡れ性可逆変化ので  
きる物質表面に酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒  
を含む材料で形成した薄膜をコーティングし、或いは、  
表面自己配向機能を持つ濡れ性可逆変化のできる物質層  
中に酸化チタン光触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料  
の粉末を分散させ、或いは、酸化チタン光触媒及び酸化  
チタン光触媒を含む材料をベースとする光触媒層表面に  
表面自己配向機能を持つ濡れ性可逆変化のできる材料層  
をコーティングし、表面に撥水性を持たせた情報記録媒  
体を用いる。図 1 4 ( a ) に示す例では、酸化チタン光  
触媒及び酸化チタン光触媒を含む材料をベースとする光  
触媒層 3 J 表面に表面自己配向機能を持つ濡れ性可逆変  
化のできる材料層を撥水性記録体表面 4 J としてコーテ  
ィング形成してなる情報記録媒体 1 J が用いられてい  
る。このような情報記録媒体 1 J の表面を図 1 4 ( b )  
に示すように適当な波長を持つレーザ（発振波長は 4 0  
3 . 7 n m の紫青色半導体レーザ）或いは 3 7 1 n m の  
波長を持つ紫外線発光ダイオードで記録したい画像情報  
に応じた光を照射する。画像情報を担持した光の照射  
は、レーザ光のスキヤニング照射でもよいが、図 1 4

( b ) に示すように画像情報に応じた濃淡を有するマス  
クパターン 5 を用いた露光方式であってもよい。情報記  
録媒体 1 J の表面にこのような光照射を行うと、光触媒  
の親水化反応で光照射された部分が親水性化し、図 1 4  
( c ) に示すように撥水性記録体表面 4 J で画像情報の  
パターンに応じた撥水性領域 2 2 と親水性領域 2 3 との  
境界が形成される。ここに、画像情報のパターンに応じ  
た境界特性を持つ潜像が形成され、情報記録媒体 1 J が  
ダイレクト製版されたことになる。そこで、このような  
情報記録媒体 1 J の表面の撥水性領域 2 2 と親水性領域

23 とのパターンに対して水性インキ或いは O/W エマルジョンインキを供給することで現像し、そのインキ像を紙などの記録媒体に転写することで、情報記録媒体 1 J に記録した画像情報を可視化する。この後、情報記録媒体 1 J 表面のインキを除去し、情報記録媒体 1 J を加熱する。この結果、撥水性記録媒体表面 4 J の撥水性が回復し、図 1 4 ( a ) に示す当初の情報記録媒体 1 J の状態に戻る。そこで、このような情報記録媒体 1 J に対して再び適当な波長を持つレーザ光で画像情報に対応した光を照射することで、画像情報に応じた撥水性領域 2 2 と親水性領域 2 3 との境界が新たに形成される。ここに、情報記録媒体 1 J は繰返し使用可能となる。

【 0 0 6 7 】 < 例 4 - 2 > 例 4 - 2 について説明する。本例では、光触媒を含有し、撥水・撥油性を示すフッ素系ポリマをベース上に形成してなる情報記録媒体を用いる。光触媒としては酸化チタン微粒子が用いられ、ポリマとしてはパーフルオロアルキル基を有する樹脂で表面エネルギーが  $30 \text{ dyne/cm}$  以下のもの、具体的には、パーフルオロアルキルアクリレート、パーフルオロアルキルメタクリレート等が用いられる。また、情報記録媒体の作製方法としては、乳化重合により合成したパーフルオロアルキルアクリレートポリマと酸化チタン微粒子を分散したコート剤にてベース上にコートすることで作製される。このような情報記録媒体に対して、レーザ（発振波長は  $403.7 \text{ nm}$  の紫青色半導体レーザ）或いは  $371 \text{ nm}$  の波長を持つ紫外線発光ダイオードで画像情報に応じた光を照射する。このような光照射により、光触媒の親水・親油性化反応で、光照射された部分の情報記録媒体表面が親水・親油性化する。このような情報記録媒体に対して W/O エマルジョンインキにて現像し、そのインキ像を紙などの被記録媒体に転写することで、情報記録媒体に記録した画像情報を可視化可能な状態に印刷することができたものである。これは、従来の水なし PS 版に相当する記録が行えたことを意味する。この後、情報記録媒体表面のインキを除去し、ポリマ層表面を強制的に加熱することで、その表面の撥水・撥油性が再び回復し、再び記録可能な状態になったものである。

【 0 0 6 8 】

【発明の効果】請求項 1 ないし 7 記載の発明の情報記録媒体によれば、表面に光照射を受けた場合に光触媒の親水化又は親油性化反応により照射部分が撥水性又は撥油性から親水性又は親油性に変化する特性を提示するので、印刷における製版材に用いることで簡易で安価にして画像部と非画像部との境界が鮮明となる潜像製版を行わせることができる。特に、請求項 1 ないし 3 記載の発明の情報記録媒体によれば、情報記録ないしは印刷に供した場合に、製版材として繰返し使用することもでき、資源の節約等を図ることもできる。また、請求項 4 ないし 6 記載の発明の情報記録媒体によれば、印刷に利用した場

合の画像部と非画像部とのインキに対する S/N 比が向上するため、鮮明な画像印刷に役立ち、かつ、タック値或いは粘度の低いインキやエマルジョンインキのような環境にやさしいインキの使用も可能にすることができる。

【 0 0 6 9 】 請求項 8 記載の発明の情報記録方法によれば、上記のような請求項 1 ないし 7 記載の情報記録媒体を用いてその表面に画像情報を担持した光を照射することにより画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像を形成することで情報を記録させるので、簡易で安価にして画像部と非画像部との境界が鮮明となる潜像製版が可能となり、かつ、ヒートモードによるものではなく単に光エネルギーを利用するだけであるので、その光源としても簡易で安価なものを用いることができる。

【 0 0 7 0 】 請求項 9 記載の発明の情報記録消去方法によれば、請求項 1 ないし 6 記載の情報記録媒体を用いた請求項 8 記載の情報記録方法に加えて、暗所で一定時間以上放置する工程を付加しているので、同じ情報記録媒体を用いて繰返し情報記録・消去を繰返せるため、資源の節約等に役立ち、特に印刷に利用した場合のイニシャルコストを低減させることができる。

【 0 0 7 1 】 請求項 10 記載の発明の情報記録消去方法によれば、請求項 1 ないし 7 の何れかに記載の情報記録媒体を用いた請求項 8 記載の情報記録方法に加えて、異なる波長の光の照射、電圧印加又は加熱なる処理工程を付加しているので、同じ情報記録媒体を用いて繰返し情報記録・消去を繰返せるため、資源の節約等に役立ち、特に印刷に利用した場合のイニシャルコストを低減させることができる上に、その回復処理時間を短縮させることができる。

【 0 0 7 2 】 請求項 11 記載の発明の印刷方法によれば、上記のような請求項 1 ないし 7 記載の情報記録媒体を用いてその表面に画像情報を担持した光を照射することにより画像情報のパターンに応じた境界特性を持つ潜像を形成することで製版し、インキにより現像し、被記録媒体に転写することで印刷させるので、簡易で安価にして画像部と非画像部との境界が鮮明となる潜像製版を利用した新規な印刷を可能にすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の第一の実施の形態の情報記録媒体の構成例を示す模式的断面図である。

【図 2】 例 1 - 1 の処理工程を示す模式的断面図である。

【図 3】 例 1 - 3 の処理工程を示す模式的断面図である。

【図 4】 例 1 - 4 の処理工程を示す模式的断面図である。

【図 5】 例 1 - 5 の処理工程を示す模式的断面図である。

【図 6】 例 1 - 6 の処理工程を示す模式的断面図であ

る。

【図 7】例 1-7 の処理工程を示す模式的断面図である。

【図 8】例 1-8 の処理工程を示す模式的断面図である。

【図 9】本発明の第二の実施の形態の処理工程を示す模式的断面図である。

【図 10】本発明の第三の実施の形態の例 3-1 の処理工程を示す模式的断面図である。

【図 11】例 3-2 の処理工程を示す模式的断面図であ 10

る。

【図 12】例 3-3 の処理工程を示す模式的断面図である。

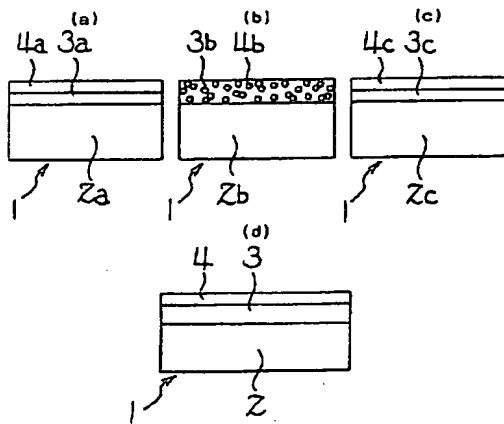
【図 13】例 3-4 の処理工程を示す模式的断面図である。

【図 14】本発明の第四の実施の形態の例 4-1 の処理工程を示す模式的断面図である。

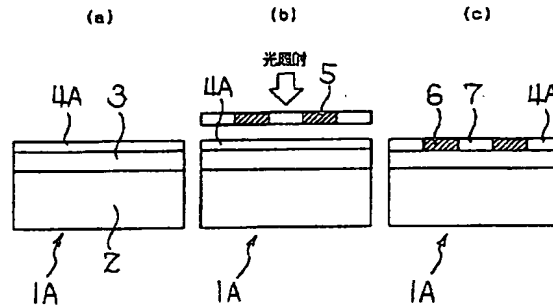
【符号の説明】

1 情報記録媒体

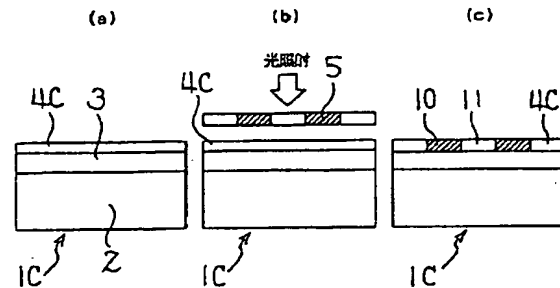
【図 1】



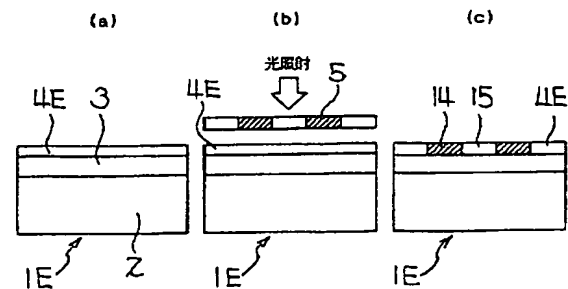
【図 2】



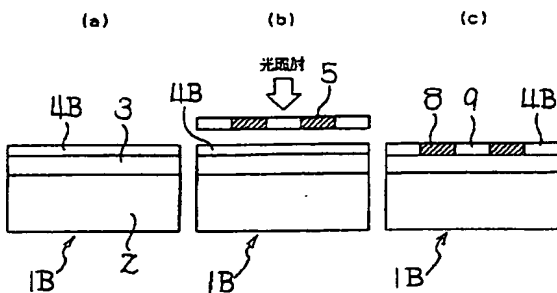
【図 4】



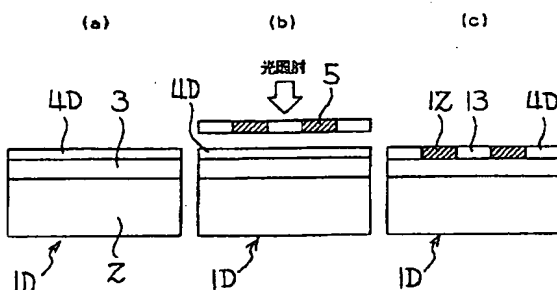
【図 6】



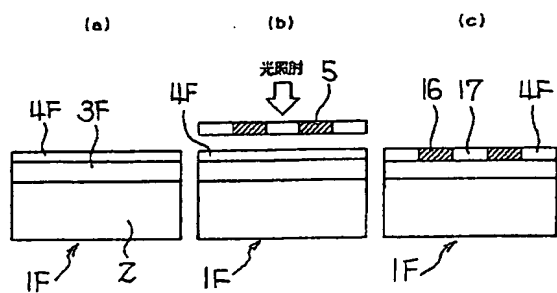
【図 3】



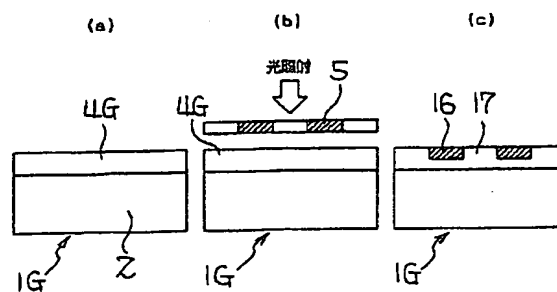
【図 5】



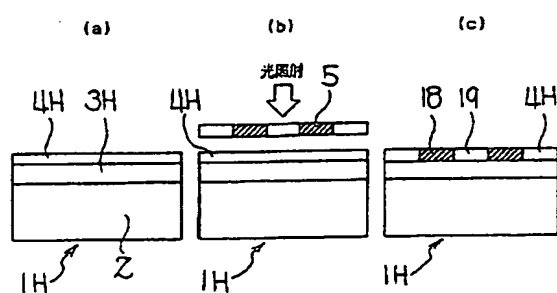
【図 7】



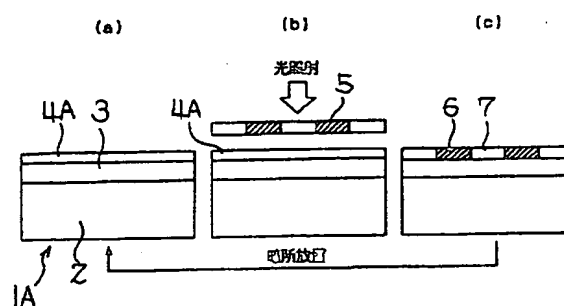
【図 8】



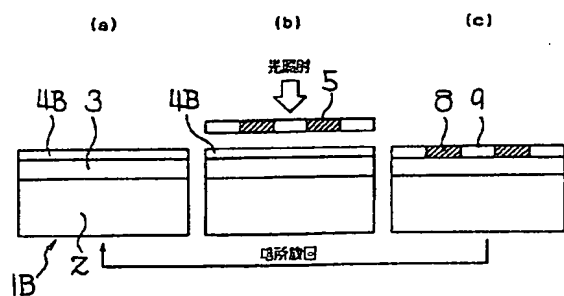
【図 9】



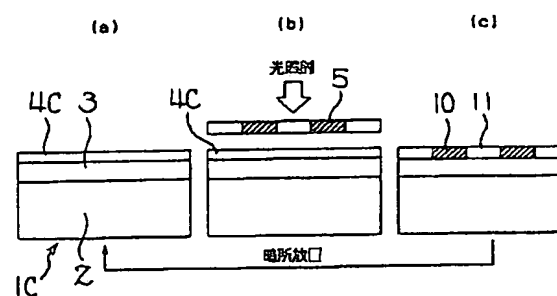
【図 10】



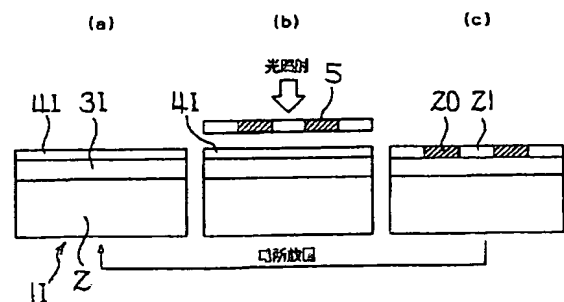
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【図 14】

